

氏 名	孫 劍
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	富理工博甲第 81 号
学位授与年月日	平成 27 年 3 月 24 日
専 攻 名	ナノ新機能物質科学専攻
学位授与の要件	富山大学学位規則第 3 条第 3 項該当
学位論文題目	Well-designed Supported Metal Catalysts for Carbon Monoxide Hydrogenation (一酸化炭素の水素化用高性能金属担持触媒)
論文審査委員 (主査)	會澤 宣一 椿 範立 米山 嘉治 阿部 孝之

学位論文の要旨

博士論文題目: **Well-designed Supported Metal Catalysts for Carbon Monoxide Hydrogenation** (一酸化炭素の水素化用高性能金属担持触媒)

専攻: ナノ新機能物質科学 氏名: **Sun Jian** (孫 劍)

The increasing energy demand accelerates the footstep of searching for alternatives of conventional fuels, or more efficient routes of fuel production. Plentiful gas supply sources, continued technological innovation, the desire for less carbon intensive fuels, and the need for cleaner air in urban areas, will continue to ensure an increase in the importance of natural gas to the development of world, regional and country economies. From natural gas, we can produce liquid fuels, petrochemical feedstocks, oxygenates and other higher value products via a gas-to-liquids (GTL) route. The core process of this route is through conversion via synthesis gas (syngas), which can be produced from natural gas, coal, coal-bed methane, biomass and other waste resources. Two basic types of liquid products can be manufactured from syngas conversion, namely hydrocarbons via Fischer-Tropsch synthesis (FTS) and oxygenates such as methanol and DME.

Despite tremendous efforts, catalytic conversion of syngas via a high efficient route remains a great challenge. Catalyst design is at the heart of enhancing the catalytic efficiency of DME synthesis. However, conventional preparation method of supported catalyst, such as impregnation, exhibits many drawbacks: 1) Active sites on these supported catalysts are randomly distributed on their surface and easy to aggregation under high temperature reactions, resulting in low efficiency of metal utilization; 2) In a consecutive reaction from syngas to isoparaffins or DME, conventional impregnated metals usually combined acidic zeolite with a strong metal-support interaction (SMSI), causing a hard reduction of active metal.

In light of above, the following routes are designed to solve these problems:

Firstly, a novel self-made sputtering method is employed in the preparation of a bifunctional Co/H-ZSM5 (*Chapter 2*) and Ru/H-Beta (*Chapter 3*) catalyst for one-step synthesis of gasoline-ranged isoparaffins from syngas. The self-made polygonal

barrel-sputtering process with an argon plasma stream is a powerful approach for directly depositing highly dispersed metal atoms onto powder supports as reported by recent literatures. In this method, the sputtered metal atoms are distributed on support uniformly with the continuous hexagonal rotation and mechanical vibration. The interaction between metal and support is a weak physical force. Further, this “dry” method, different from conventional wet impregnation method, produces no waste water containing NO_3^- ion, which is troublesome for the environment.

By this method, highly-dispersed Co and Ru sites on acidic zeolite led to an intimate contact between these two catalysts, which clearly improved the consecutive reaction efficiency, including a FTS reaction and isomerization process. Sputtered metallic nanoparticles on acidic H-Beta support make reduction more facile as compared to conventional catalyst. Sputtered Co can be reduced under a mild temperature of 260°C , and even sputtered Ru can be directly used in the FTS reaction without any reduction. The FTS activity and gasoline-ranged product selectivity on these sputtered catalysts are promoted substantially compared with impregnated one.

The Cu/Zn bimetallic sputtering route for one-step DME synthesis from syngas is further developed (*Chapter 4*), based on the single metal sputtering method. Some different and unique observations are obtained in this experiment, in addition to the similar well-dispersion of bimetallic nanoparticles. After H_2 activation, a unique Cu-Zn nanoalloy layer was observed on the surface of Cu/ZnO nanoparticles, reducing the activation energy of CO adsorption. The surface alloy layer and inner Cu/ZnO sites play a cooperative catalytic role in improving the CO conversion and promoting DME selectivity. Compared to the conventional impregnated catalyst, the CO conversion was enhanced by almost four times and the DME selectivity was promoted as high as 92.1%. The described route provides a promising pathway to fabricate an excellent bifunctional catalyst in the heterogeneous catalysis field. It is expectable that some other monometallic or bimetallic components on acidic zeolite or other supports can be prepared by replacing the metal target in the sputtering apparatus.

To efficiently utilize the catalyst active sites and simultaneously enhance target hydrocarbon selectivity in FTS, we demonstrate a promising Co- Al_2O_3 hollow sphere

catalyst prepared by a two-pot route including hydrothermal carbonization and wet impregnation in *Chapter 5*.

Benefited by plentiful mesopores on the shell, reactants could access the cavity inside and the active sites on the inner surface for further FTS reaction. Compared with conventional solid catalyst, the hollow structure provided a “buffer-pot” effect, where feed gas and preliminary product from the shell could mix completely at a low flow rate. Heavy hydrocarbons were further confined to form lighter C₅-C₁₁ components when the product escaped out through the mesoporous shell, which played a “filter” role. Besides, improving acidity on the shell generated more *iso*-paraffins and olefins in the final product. This concept displayed a great superiority in improving active metal activity and selective production from multiple products compared with conventional supported catalysts.

Finally, searching for a sustainable process in energy production is challenging to date. Fe-based FTS is a cheap route as compared to that on expensive Co and Ru-based catalysts. Adding a common metal promoter is widely applied in the state-of-the-art Fe-based catalyst, owing to its lower FTS activity and hydrocarbon yields lower than other two. However, most of these promoters are from expensive chemicals.

In *Chapter 6*, we firstly demonstrate a promising “bio-promoter”, extracted from rice bran, applied in FTS. Trace minerals of K, Mg, Mn, Ru et al. from rice bran can be incorporated into the Fe@C cores during a decarburization and hydrothermal carbonization process, playing a cooperative promotion role on the iron species in the shell. FTS performance of the constructed microsphere catalyst was strikingly improved as compared to the unpromoted one. Furthermore, rice bran can provide natural carbon source to fabricate carbon microsphere support in the Fe@C catalyst instead of chemical carbon source, such as glucose. The concept opens a new avenue for recycling abundant waste biomass sources in nature.

Well-designed Supported Metal Catalysts for Carbon Monoxide Hydrogenation

(一酸化炭素の水素化用高性能金属担持触媒)

【論文審査の結果の要旨】 (孫剣)

当学位審査委員会は本論文を詳細に審査し、かつ論文審査会を平成 27 年 1 月 21 日公開で開催し、その発表と質疑応答について審査した。その審査結果を下記のようにまとめる。

合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）はバイオマス、石炭、天然ガス、あるいは可燃性ゴミとスチームの変換から簡単に得られ、多彩な化学品あるいは石油代替燃料を作れる。本論文は合成ガスからジメチルエーテル(DME)、軽油、ガソリンの新規合成プロセスと新規触媒を研究した。

本論文は七章から構成される。

第一章は合成ガス転換に関する紹介と比較である。

第二章はスパッタリング法を用いて調製された Co/HZSM-5 触媒に関する研究である。コバルト(Co)触媒表面に合成ガスはリニアな長鎖軽油分子を合成する (F T 合成)。得られた軽油はゼオライト触媒(HZSM-5)表面にある酸点によって水素化分解し、イソパラフィン（プレミアムガソリン）になる。従来の触媒調製法では、コバルトを HZSM-5 ゼオライト触媒表面へ担持するが、金属イオンが還元されず、触媒活性がほとんどなかった。本研究では金属コバルトをスパッタリング法によって HZSM-5 ゼオライト表面へ担持し、困難な還元問題を解決でき、高いガソリン直接合成活性を実現した。各種の物理・化学分光手法を用いて新規触媒調製法のメカニズム、並びに触媒反応のメカニズムを解明した。スパッタリング法がコバルトとゼオライトの間の相互作用をチューニングできたことは最大な成功要因である。

第三章では、第二章の Co/HZSM-5 触媒より活性の高い触媒を探索するために、金属触媒とゼオライト触媒の各種組み合わせを検討した結果、Ru/H-beta 触媒を定め、この触媒をスパッタリング法で調製でき、極めて高いガソリン合成性能を実現できた。各種の物理・化学分光手法を用いて新規触媒調製法のメカニズム、並びに触媒反応のメカニズムを解明した。

第四章は二酸化炭素を含む合成ガス（一酸化炭素と水素の混合ガス）からジメチルエーテル(DME)の一段合成用 Cu/ZnO/HZSM-5 触媒に関する内容である。従来の触媒調製法では、硝酸銅と硝酸亜鉛を HZSM-5 ゼオライト触媒表面へ担持するが、金属イオンが還元されず、触媒活性がほとんどなかった。本研究では金属銅と金属亜鉛を同時にスパッタリング法によって HZSM5 ゼオライト表面へ担持し、困難な還元問題を解決でき、更に Cu-Zn ナノ合金を有する core-shell 活性触媒サイト構造を創出し、高いDME合成活性を実現した。各種の分光手法を用いて新規触媒調製法のメカニズム、並びに触媒反応のメカニズムを解

明した。

第五章はバイオマスから触媒構造を調製し、F T 合成への応用に関する研究である。セルロースと硝酸アルミニウムから水熱合成法で中空構造を有するナノ球状アルミナ粒子を合成し、コバルト金属担持して、中空ナノ球状構造を有するコバルト-アルミナ触媒を調製した。合成ガスは、このような特殊な空間構造と金属-酸点分布を有するナノ触媒によって選択的に生成物分布を実現でき、高いガソリンの合成活性を収めた。各種の分光手法を用いて新規触媒調製法のメカニズム、並びに触媒反応のメカニズムを解明した。

第六章では第五章の結果を踏まえ、更にバイオマスを直接利用した触媒調製、および F T 合成への応用に関する研究である。稲わらを直接使って、水熱合成法によって、中空構造を有するナノ球状炭素粒子を合成し、鉄を担持して鉄-炭素触媒を調製した。このような特殊な空間構造と金属分布を有するナノ触媒によって合成ガスから高活性、選択的に軽油を合成できた。特に稲わらにある微量天然鉍物成分（カリウム、ルテニウムなど）はそのまま最終触媒構造に含まれ、助触媒として働き、飛躍的な触媒の活性向上を実現できた。

第七章は上記内容のまとめである。

上記の内容は国際学術専門誌に原著論文 16 報として掲載された。

当審査委員会は以上を総合的に判断した結果、審査論文は、エネルギー、環境、無機化学合成、触媒調製諸分野において、学術的価値のある知見を与えていると判断し、博士の学位論文として十分な価値を有し、博士の学位を授与するに値する論文であると判定した。